

Análisis de estabilidad óptica de películas de Perovskita para la sensibilización de celdas solares.

Iván José Páez Mila

Universidad Distrital Francisco José de Caldas

Facultad de Ciencias y Educación, Proyecto curricular de licenciatura en física.

Bogotá, Colombia

2026

Análisis de estabilidad óptica de películas de Perovskita para la sensibilización de celdas solares.

Iván José Páez Mila

Trabajo de grado como requisito para optar al título de

Licenciado en Física

Director:

Ph. D. Nelson L. Forero

Profesional responsable del acompañamiento:

Ph. D. Jorge A. Ramírez

Línea de investigación:

Espectroscopía Óptica

Grupo de investigación FMAES.

Universidad Distrital Francisco José de Caldas

Facultad de Ciencias y Educación, Proyecto curricular de licenciatura en física.

Bogotá, Colombia

2026

Dedicado a mis abuelos, por su apoyo incondicional,

Y a todas las personas que hicieron posible este logro,

Mil gracias.

Agradecimientos

Este logro no es solo mío, sino de todos aquellos que caminaron a mi lado. Por eso, quiero dedicar estas palabras de agradecimiento:

A la Universidad Distrital Francisco José de Caldas, por abrirme las puertas del conocimiento y acompañarme en este camino. A la universidad de América, por su invaluable colaboración y por facilitarme las herramientas para hacer realidad este proyecto.

Mi gratitud incondicional a los profesores Jorge Andrés Ramírez y Nelson L. Forero. Gracias por su paciencia infinita, por compartir su sabiduría y por guiarme con dedicación. Sin su experiencia y consejos, este trabajo no sería realidad. Han sido un pilar fundamental en mi formación.

A mis maestros y amigos, gracias por cada palabra de aliento y por estar presentes en los momentos difíciles. Su apoyo fue esencial para mi crecimiento académico y personal.

Y a mi familia, mi mayor tesoro: gracias por su sacrificio, por amor incondicional y por creer en mí incluso cuando yo dudaba. Ustedes son el motor que me impulsa a alcanzar mis sueños. Este logro es tan suyo como mío.

Resumen

La estabilidad óptica de las películas delgadas de perovskita constituye un aspecto relevante para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, debido a que factores como la humedad, el espesor y las condiciones de fabricación puedes influir en sus propiedades y en su proceso de degradación. En este contexto, en el presente trabajo de analiza la estabilidad óptica de películas de perovskita $MAPbI_{3-X}Cl_3$ mediante imágenes hiperespectrales, evaluando la evolución de la transmitancia y band gap a lo largo del tiempo. Esta metodología permite obtener información espectral y espacial de las muestras, facilitando la identificación de variaciones ópticas asociadas con la degradación del material.

Asimismo, se busca evaluar la influencia del espesor de las películas y comparar la estabilidad de muestras tratadas con un tensoactivo frente a muestras no tratadas, con el propósito de determinar la posibles contribución de este tratamiento a la conservación de sus propiedades ópticas.

Palabras clave: Perovskitas, estabilidad óptica, imágenes hiperespectrales, transmitancia, band gap, degradación.

Índice general

1. Introducción 7

2. Objetivos 8

3. Marco teórico 9

3.1. Estructura cristalina y propiedades del perovskita $MAPbI_{3-X}\,Cl_3$ 9

3.2. Métodos de deposito de las placas de perovskita 9

3.2.1. Spin coating 9

3.2.2. Doctor Blade 10

3.3. Ley de Beer-Lambert y Coeficiente de Absorción 10

3.4. Imágenes HSI 11

4. Muestras y herramientas de análisis 13

4.1. Muestras 13

4.2. Cámara hiperespectral 14

4.3. Herramientas de análisis para las imágenes 15

5. Resultados y discusiones 16

5.1. Estado inicial de las películas de perovskita 16

5.2. Degradación de películas de perovskita 17

5.3. Fase inicial y degradación a partir de lo valores del band gap 19

5.4. Uso de imágenes hiperespectrales (HSI) para el seguimiento de la degradación de la perovskita..... 22

6. Conclusiones 26

Bibliografía 28

1. Introducción:

El uso de perovskitas como material sensibilizador de celdas solares ha sido importante en el ámbito de energías renovables por sus propiedades ópticas y eléctricas, llegando a altas eficiencias a nivel laboratorio en la conversión de luz solar en energía eléctrica. Entre las diferentes composiciones de perovskita, el triyoduro de plomo de metilamonio ($MAPbI_{3-X}Cl_3$) ha sido uno de los más utilizados por su potencial para mejorar la eficiencia de las celdas solares [1,2]. Sin embargo, este material posee una baja estabilidad en condiciones ambientales, debido a la humedad, presencia de oxígeno y radiación ultravioleta (UV) [3,6], lo cual, genera una rápida degradación de sus propiedades ópticas, reduciendo así su capacidad de absorción de luz y, por ende, su vida útil [8]. Se ha demostrado a través de estudios que el $MAPbI_{3-X}Cl_3$ se degrada en yoduro de plomo II (PbI_2) y vapor orgánico, dicho proceso es acelerado por la humedad [5]. Por esto, se ha propuesto el uso de materiales hidrofóbicos que encapsulan la molécula del perovskita, reduciendo de esta forma su degradación y optimizando su vida útil

El presente estudio propone analizar en un periodo de 16 semanas, las propiedades ópticas (transmitancia y absorbancia) de películas de $MAPbI_3$ depositadas sobre sustratos de vidrio de área $2.5 \times 2.5\, cm^2$, (muestras de área pequeña) y $5.0 \times 5.0\, cm^2$, (muestras de área grande) comparando el efecto del material tensoactivo usado para proteger la molécula y preservar la muestra. Se emplearán imágenes hiperespectrales para establecer de forma detallada la distribución de las propiedades ópticas de la película en el rango espectral de 400 – 1000 nm, facilitando así el análisis de la degradación del material a través del tiempo.

Este estudio tiene implicaciones en la comprensión de los mecanismos de transformación y degradación de las películas de $MAPbI_{3-X}Cl_3$, contribuyendo al desarrollo de mejores métodos de deposición y tratamiento de materiales para el mejoramiento de la vida útil de las celdas solares de perovskita [4,7].

2. Objetivos:

O1: Identificar los cambios en las propiedades ópticas de las películas durante su proceso de degradación, enfocándose en la relación entre el tiempo y la capacidad de absorción de energía.

O2: Evaluar la influencia del espesor de las películas en su estabilidad óptica y eficiencia en la absorción de luz, correlacionando la degradación con el grosor del material.

O3: Comparar la estabilidad de las películas tratadas con el tensoactivo (aditivo) frente a las no tratadas, determinando si dicho tratamiento mejora la resistencia a la degradación y eficiencia óptica.

O4: Determinar la variación de transmitancia de las películas de $MAPbI_{3-X}Cl_3$ a lo largo del tiempo, evaluando los cambios en el band gap del material en las muestras.

3. Marco teórico

3.1 Estructura cristalina y propiedades del perovskita $MAPbI_3Cl_3$

El triyoduro de plomo de metilamonio ($MAPbI_{3-X}Cl_3$) es un semiconductor con estructura de perovskita cuya fórmula general es ABX_3, donde la posición A es ocupada por el catión orgánico metilamonio ($CH_3NH_3^+, MA^+$), la posición B por el plomo (Pb^{2+}), y la posición X por el yoduro (I^-).

Entre sus propiedades ópticas, el $MAPbI_3$, exhibe una transición excitónica en rangos de baja temperatura. A temperaturas por debajo de los $40\ k$, se observa un pico de absorción agudo en $765\ nm$ atribuido a una transición excitónica. Al realizar un aumento en la temperatura hasta los $170\ k$, emerge un segundo pico excitónico en $740\ nm$, el cual, gana intensidad y logra desplazarse hacia longitudes de onda mayores con el incremento de la temperatura. [9]

3.2 Métodos de depósito de las placas de perovskita.

La calidad de las películas delgadas de perovskita está definida en su uniformidad, morfología y estabilidad, factores que dependen explícitamente del método de depósito empleado en su fabricación. Los dos métodos más usados son el *Spin Coating* (recubrimiento por centrifugación) y *Doctor Blade* (recubrimiento por cuchilla).

3.2.1 Spin Coating.

En cuanto a tipos de deposición de películas de perovskita a escala de laboratorio el spin coating es la técnica más utilizada. Generalmente, se deposita material en el centro de la película, el cual, se distribuye por toda la superficie mediante un movimiento rotacional de la misma.

Un esquema de deposición considerable implica una primera etapa a $1000\ rpm$ durante un tiempo de 10 segundos, posteriormente se realiza una segunda etapa a $5000\ rpm$ durante 30 segundos, antes del final de la segunda etapa, se aplica un anti solvente (como clorobenceno) sobre el sustrato en rotación [10]. En estudios alternativos, se usa un método diferente, las películas se rotan a $3000\ rpm$ durante

10 segundos, con aplicación de un flujo de nitrógeno aproximadamente 10 segundos después del inicio para el secado del solvente y producir películas suaves, seguidas de un recorrido a $100°C$ durante 10 minutos en atmósfera de nitrógeno [11].

3.2.2 Doctor Blade.

La técnica de deposición doctor blade permite la fabricación de películas de área grande. En este método, se aplica material en uno de los bordes de la película, mediante una técnica de barrido una cuchilla distribuye los deposita sobre la superficie de la película. La calidad y el espesor de la película se correlacionan principalmente con la velocidad de desplazamiento de la cuchilla, la separación entre la cuchilla y el sustrato, la proporción de la solución y la temperatura del sustrato [12].

Un estudio sobre la deposición de películas mediante doctor Blade demostró que la morfología óptima se obtiene con una velocidad de recubrimiento de $15mm/s$ y una temperatura de sustrato precalentado de $100°C$. A velocidades superiores o inferiores a este valor óptimo, se da un aumento en el tamaño de los cristalitos, dominios, huecos y rugosidad superficial [13].

3.3 Ley de Beer-Lambert y Coeficiente de Absorción

La ley de Beer-Lambert establece la relación fundamental entre la atenuación de la luz y las propiedades absorbentes del material. Para una película delgada, la intensidad transmitida se relaciona con la intensidad incidente mediante la siguiente ecuación:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha} \tag{3.1}$$

En la ***ecuación 3.1,*** $I_0(\lambda)$ hace referencia a la intensidad inicial de la luz incidente en función de la longitud de onda, $I(\lambda)$ es la intensidad final de la luz transmitida en función de la longitud de onda y α es el coeficiente de absorción.

La transmitancia T se define como la relación entre la intensidad transmitida y la intensidad incidente, de la siguiente manera:

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha} \tag{3.2}$$

A partir de la ***ecuación 3.2,*** el coeficiente de absorción se puede calcular como:

$$\alpha = ln\left(\frac{1}{T}\right) \tag{3.3}$$

Gracias a esta relación se pueden convertir las mediciones de transmitancia en el coeficiente de absorción, lo que da paso al cálculo y análisis del band gap mediante el método de TAUC. La ley de Beer-Lambert es aplicable en películas delgadas puras o compuestas.

En el contexto de la espectroscopia de imágenes, esta ley constituye la base para la interpretación cuantitativa de los datos espectrales, ya que cada píxel del cubo hiperespectral registra la intensidad transmitida o reflejada en función de la longitud de onda, permitiendo realizar el cálculo de la absorbancia y el coeficiente de absorción punto a punto [14].

3.4 Imágenes HSI

En espectroscopía óptica hay una gran variedad de métodos de análisis de materiales, dentro de los cuales, se encuentran las imágenes multiespectrales e hiperespectrales, caracterizándose por brindar información espectral asociada a cada punto, por lo tanto, cada uno de los pixeles tendrá asociada una correspondiente información espectral.

Las imágenes hiperespectrales se expresan como una matriz tridimensional de tamaño $x \times y \times \lambda$. Dicha representación permite representar cada píxel de la imagen como un elemento de la matriz y su valor numérico define el nivel de intensidad de la luz en ese punto.

En la ***Figura 3.1*** se puede observar que la información se almacena en una matriz tridimensional, dando cuenta de la ubicación espacial de cada píxel, y la resolución espectral que hace referencia a la cantidad de puntos que tienen los espectros resultantes. Esta matriz recibe el nombre de hipercubo debido a la alta cantidad de datos que está representando.

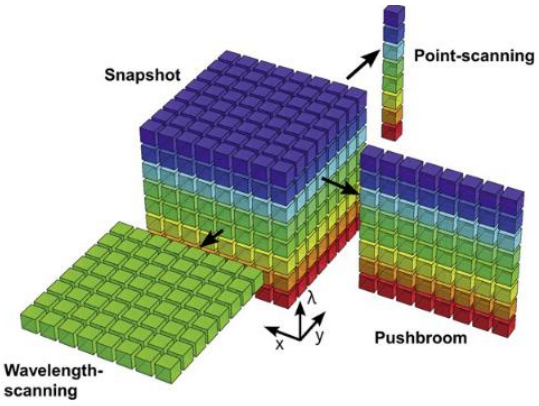


FIGURA 3.1. Componentes para adquirir información del hipercubo [15].

En la ***Figura 3.1*** se pueden ver las 4 formas en las que una cámara hiperespectral puede adquirir la información espectral y guardarla en un hipercubo. La primera es ***point-scanning***, es un detector unidimensional que escanea punto a punto cada una de las bandas de la imagen; la segunda, ***wavelength-scanning***, es un sensor en dos dimensiones de carácter espacial que escanea completamente el plano espacial cada una de las bandas; la tercera es ***pushbroom,*** es un sensor de dos dimensiones espectrales (x, λ) que barre en dirección y escaneando todas las bandas del eje x; y la última forma es ***snapshot***, que hace referencia a un sensor tridimensional que obtiene toda la información espacial y espectral al mismo tiempo [15].

4. Muestras y herramientas de análisis.

4.1 Muestras.

Esta investigación se centró en comparar y analizar, mediante espectros de transmitancia y absorbancia, de muestras de perovskita $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$ depositadas en sustratos de vidrio, durante un tiempo de 16 semanas. El primer par, son muestras hechas mediante el método de depósito ***spin coating,*** con un área de $2.5 \times 2.5\ cm^2$, las cuales para este estudio se denominaron “muestras de área pequeña”. El segundo fue realizado mediante el método de depósito ***Doctor Blade,*** con un área de $5.0 \times 5.0\ cm^2$, llamándola “muestra de área grande”.

a) b) c)



FIGURA 4.1*. Muestra semana 0 de análisis.* ***a****. Muestra área pequeña S1,* ***b****. Muestra área pequeña S3,* ***c.*** *Muestra área grande S2.*

A simple vista se puede evidenciar que las muestras de área pequeña poseen un alto grado de uniformidad, con una película de material muy homogénea, mientras que en las muestras de área grande se percibe que la distribución de material no es uniforme, además de poseer aparentes marcas que no son propias de los métodos de depósito, lo que pueda indicar maltrato en los procesos de envió de las muestras. Lo anterior genera el interés de realizar el estudio de estabilidad óptica en diferentes zonas de cada muestra.

Además, debido a la alta sensibilidad de degradación del material ante las condiciones ambientales, las muestras fueron debidamente conservadas durante las 16 semanas, en un ambiente controlado dentro de una cámara aislada a una atmósfera con humedad relativa de $55\% \pm 5\%$, una temperatura de $20°C \pm 2°C$ y la mayor ausencia de luz posible.

4.2 Cámara Hiperespectral.

Para realizar el análisis y estudio de la estabilidad óptica de las muestras durante las 16 semanas, se hace un seguimiento semana a semana a través de imágenes hiperespectrales, adquiridas en el laboratorio de la Universidad de América mediante la cámara hiperespectral Specim IQ, ***Figura 4.2*****,** la cual, según especificaciones técnicas tiene una resolución espacial de $512 * 512$ píxeles y una resolución espectral de 204 bandas a un rango de $304\ nm\ a\ 1003\ nm$, equivalente al rango visible e infrarrojo cercano (NIR-VIS), cuyo sistema es con escáner de línea, permitiendo modificar la cantidad de bandas espectrales. La cámara posee una óptica delantera que proporciona un campo de visión de $31° \times 31°$ y el enfoque es ajustable manualmente con un rango de enfoque [16].



FIGURA 4.2*. Visualización de la cámara Specim IQ [16].*

En la ***Figura 4.3*** se puede apreciar el montaje experimental, con el cual, se llevó a cabo la toma de las imágenes.

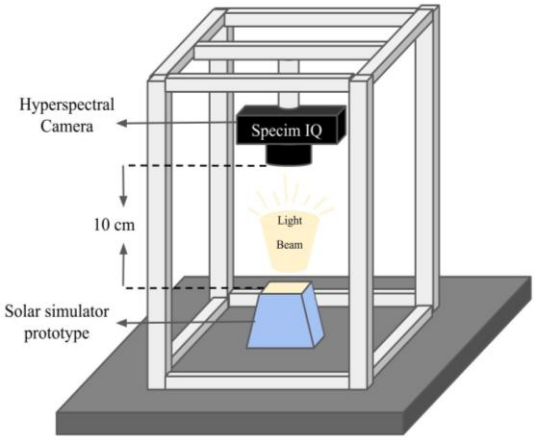


FIGURA 4.3*. Montaje experimental.*

4.3 Herramientas de análisis para las imágenes.

Para el análisis de los datos obtenidos de la transmitancia de las películas de perovskita, se realizaron diversos procedimientos, incluidos los cálculos de la absorbancia, band gap y tauc plot.

El proceso de análisis de las diferentes imágenes hiperespectrales se llevó a cabo utilizando el software ENVI. Este software permite la realización de imágenes a falso - color, para identificar la homogeneidad y uniformidad del material en las películas, detectar las zonas de mayor transmitancia, extracción de datos de transmitancia, y realización de imágenes del comportamiento de la degradación de las películas.

5. Resultados y discusiones.

5.1 Estado inicial de las películas de perovskita.

Para la semana cero de análisis se realizaron los correspondientes espectros de transmitancia (T) promedio de dos de las películas de $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$ en su estado inicial, en diferentes zonas de las películas ($Z1, Z2\ y\ Z3$), refiriéndose a la muestra de área pequeña como $S1$ y a la muestra de área grande como $S2$.

a) b)

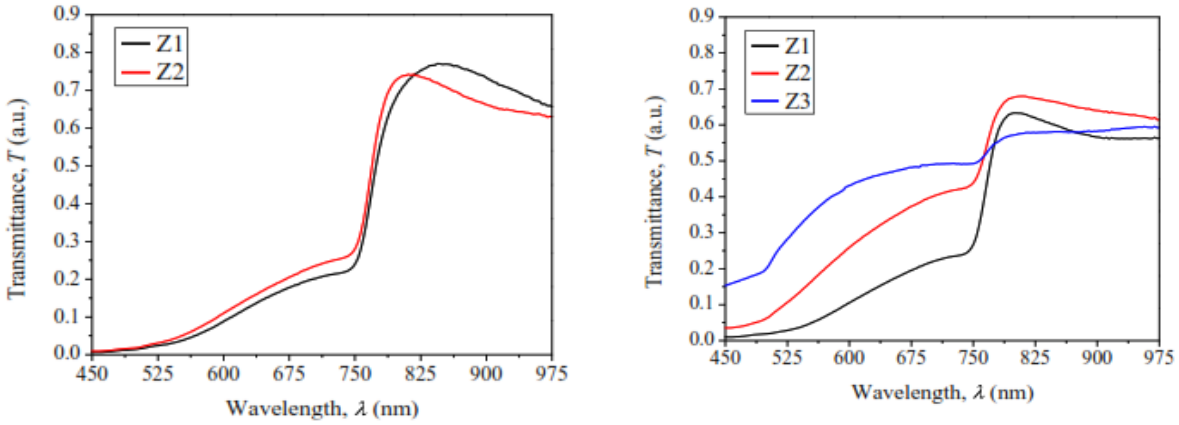


FIGURA 5.1 Espectros de transmitancia promedio en su estado inicial en diferentes zonas de las películas para las muestras a) S1 y b) S2.

En la ***Figura 5.1*** se puede evidenciar que la muestra $S1$, en las diferentes zonas, a primera vista posee una mejor uniformidad que la muestra $S2$. Por lo tanto, se procede a realizar imágenes de falso-color de las muestras generadas a partir de los datos hiperespectrales a $720\ nm$.

a) b)

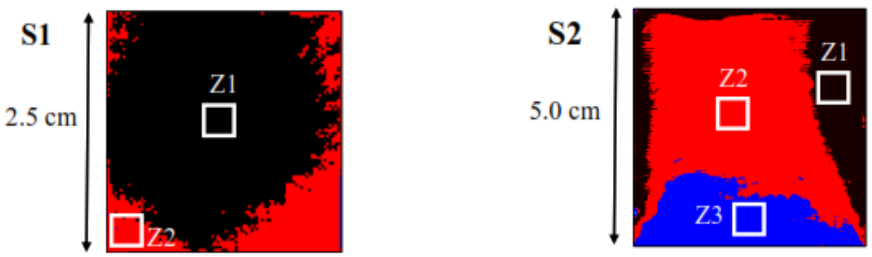


FIGURA 5.2 Imágenes de falso-color de las muestras *a) S1 y b) S2, obtenidas a partir de los datos HSI a 720 nm.*

Como se puede evidenciar en la ***Figura 5.2*** las imágenes resaltan diferencias en la distribución espacial del material y la homogeneidad de las muestras en cada zona. Para la muestra $S1$, las zonas elegidas $Z1$ (color negro) y $Z2$ (color rojo), permite evidenciar huellas espectrales similares, con pequeñas variaciones que pueden estar asociadas a los cambios de espesor derivados del método de depósito que se usó en la muestra [17]. Por el contrario, en la muestra $S2$ se puede ver que la distribución de material es más heterogénea, donde la zona $Z1$ (color negro), posee una transmitancia, en un amplio rango, mucho menor que las otras dos zonas, además, la zona $Z3$ (color azul) muestra una huella espectral modificada con un borde de absorción secundario, el cual puede estar asociado a la degradación del $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$ a PbI_2 [17].

La ***Figura 5.2***, permite observar una dependencia entre el espesor de la película y el método de depósito. La muestra $S1$ Recubierta por el método *sping couting* presenta una distribución del espesor cuasi radial, con regiones de alta absorción en el centro de la muestra, y con unas regiones de una absorción menor en las zonas periféricas. Mientras que la muestra $S2$, recubierta mediante doctor Blade, presenta una distribución de material más compleja, que incluye regiones laterales de mayor absorción $Z1$, es decir, más gruesas, la zona $Z2$ central tiene una gran transmitancia, un poco más delgada que la $Z1$, y la región más delgada opuesta a la dirección de deposición $Z3$. Se hace la aclaración que, al trabajar con imágenes en falso – color, el color más oscuro de una muestra indica una zona relativamente más gruesa dentro de esa misma película. La muestra de perovskita $S1$ es aproximadamente $100\ nm$ más gruesa que la película $S2$, por lo tanto, se infiere que un mismo color en ambas muestras representan diferentes espesores.

5.2 Degradación de las películas de perovskita.

Las películas de perovskita $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$ son muy sensibles frente a las altas humedades, lo que genera que se degraden más rápido al ser expuestas directamente a condiciones atmosféricas normales, dicha degradación genera

la pérdida progresiva del catión metilamonio (MA) [19]. Debido a que las películas no poseen un espesor de material homogéneo, el proceso de degradación es más rápido en las zonas más delgadas, aumentando su susceptibilidad a la exposición ambiental [20].

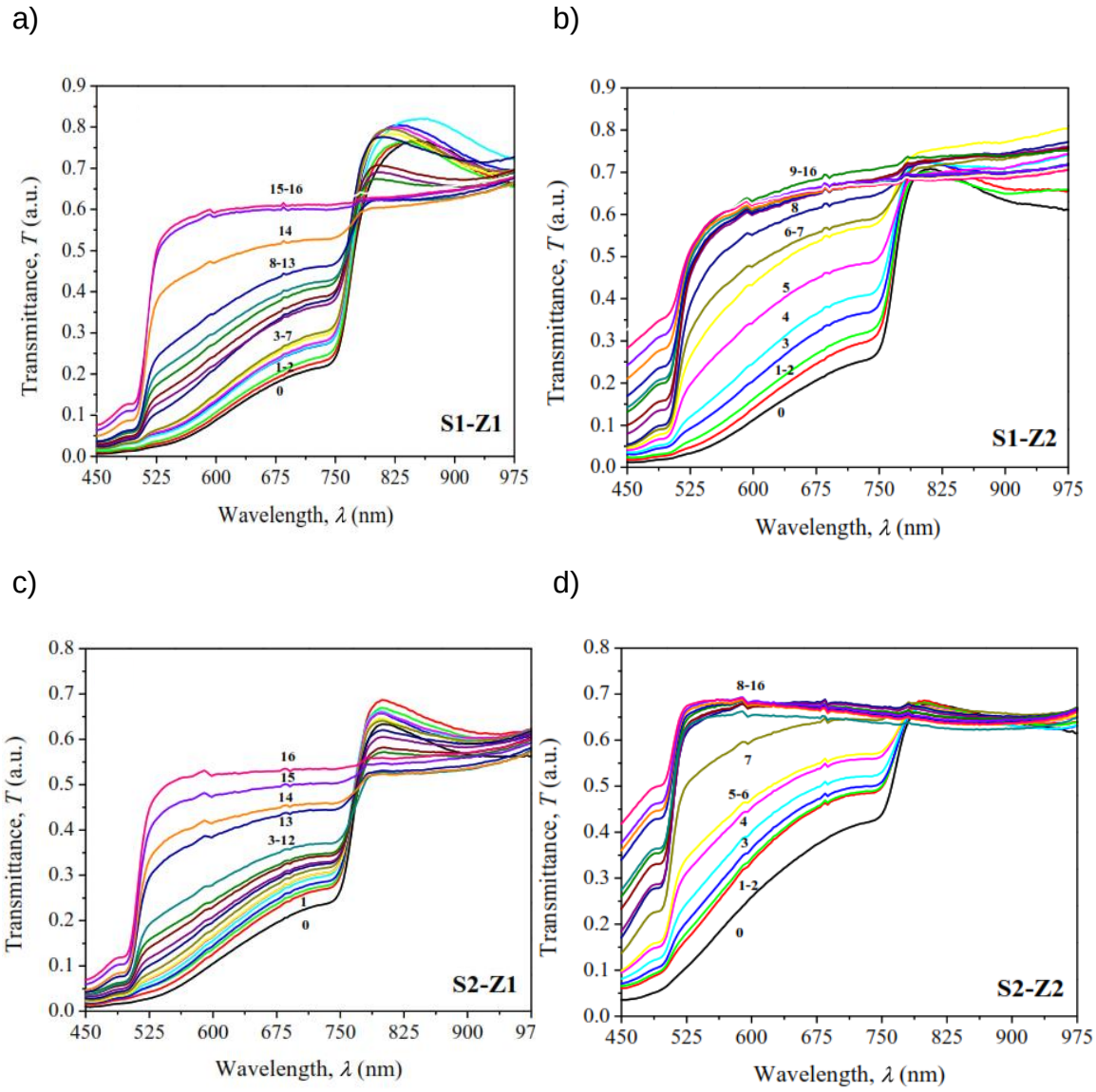


FIGURA 5.3 Espectros de transmitancia en 16 semanas de estudio en las zonas Z1 Y Z2 de l muestras S1 (a, b) y S2 (c, d).

El estudio se realizó en un periodo de 16 semanas, en la ***Figura 5.3*** se evidencia la evolución a través del tiempo de los espectros de transmitancia

de las muestras $S1$ y $S2$, en las zonas $Z1$ y $Z2$, bajo una exposición continua a condiciones ambientales.

Para la semana 0 o estado inicial, se puede evidenciar que en $S1 - Z1, S2 - Z1$ y $S1 - Z2$, poseen una transmitancia menor respecto a $S2 - Z2$, efecto que se puede asociar al espesor del material en esa zona, al ser menor, su transmitancia el alta, lo que genera una baja absorción de luz.

Se logra percibir que, para las dos muestras, la transmitancia permanece con poca variación en $Z1$ durante las primeras 7 semanas, mientras que para $Z2$ la variación aumenta considerablemente, además, de mostrar un segundo band gap cerca de los $500\,nm$, lo que se atribuye a la degradación del perovskita en di yoduro de plomo PbI_2 [21]. Mientras que, en $Z1$ dicho band gap empieza a ser notorio a partir de la semana 12, aproximadamente, lo que da a entender que la velocidad de degradación depende del espesor de la muestra [22].

Un factor en los espectros de transmitancia que me da información sobre la degradación completa de la muestra es el desplazamiento del band gap desde el infrarrojo cercano ($\sim 760\,nm$) hasta la región espectral correspondiente al verde visible ($\sim 530\,nm$). Este proceso es notable en $Z2$ a partir de la semana 7, mientras que en la $Z1$, se percibe desde la semana 12, en las dos muestras.

5.3 Fase inicial y degradación a partir de los valores del band gap.

En la ***Figura 5.2*** se puede notar que la banda de absorción de la perovskita se desplaza hacia el azul visible, lo que da una información directa sobre la degradación progresiva de la muestra en PbI_2 [23]. Con el fin de analizar más a detalle el comportamiento de la transmitancia en los dos band gap que se forman, se procede a realizar la derivada de la transmitancia respecto a la longitud de onda ($dT/d\lambda$) enfocándose en dos regiones espectrales, de $490 - 540\,nm$ que llamaremos $R1$, y de $735 - 810\,nm$ $R2$, para las dos muestras $S1$ y $S2$, durante el tiempo de estudio de 16 semanas. La evolución de $dT/d\lambda$, que se observa en la ***Figura 5.4***, para $R1$ y $R2$ deja en evidencia la conversión de $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$ en PbI_2, proporcionando una herramienta de carácter

cuantitativo para dar seguimiento y evaluar la degradación y calidad de las películas de perovskita.

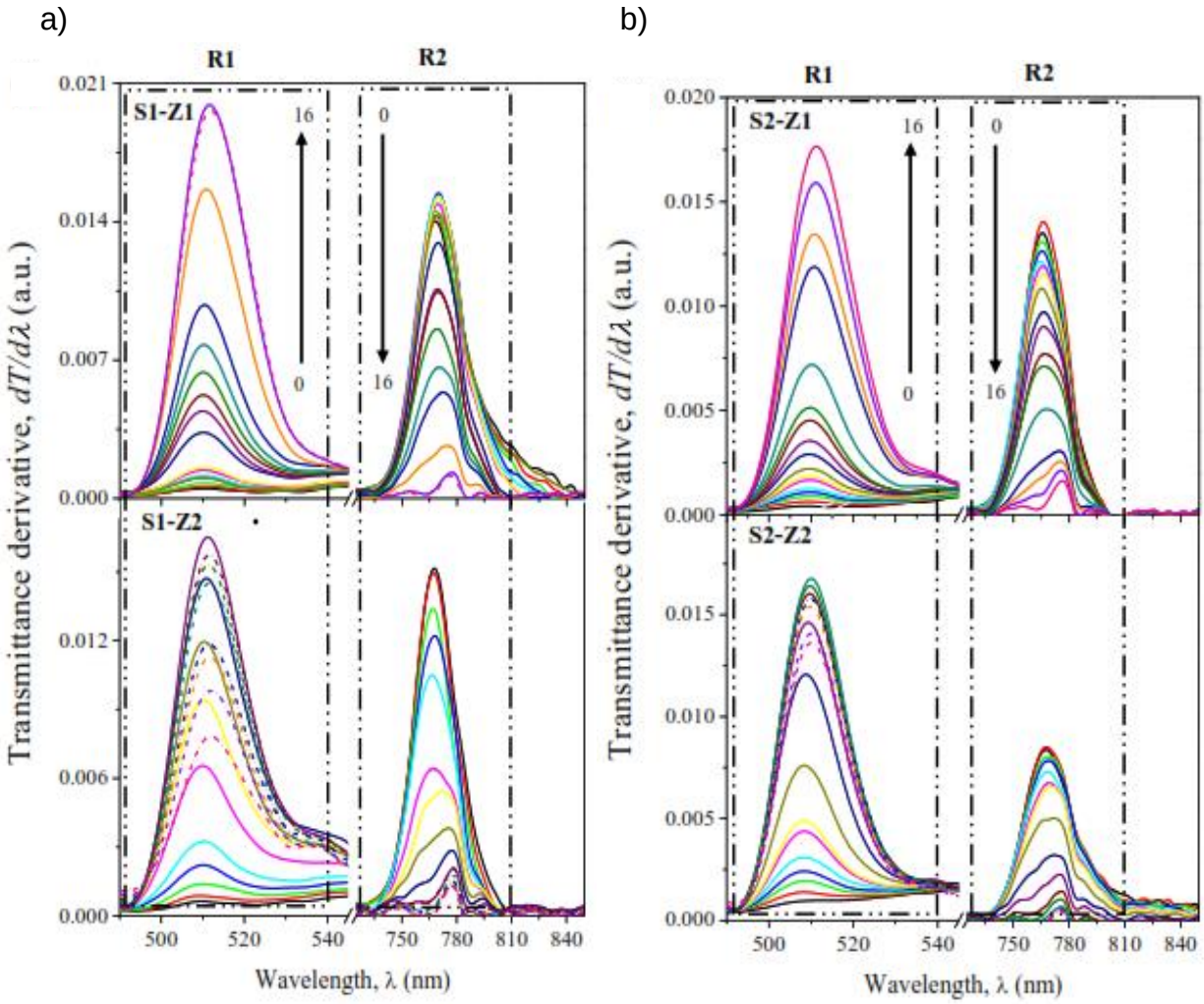


FIGURA 5.4 Evolución de la derivada de transmitancia en las zonas Z1 y Z2, dentro de dos diferentes rangos espectrales R1 y R2, para a) S1 y b) S2, en las 16 semanas de seguimiento

En la ***Figura 5.4***, el estado inicial está representado por la línea negra, por lo que se puede evidenciar que la transmitancia en $R1$ es aproximadamente constante, dejando así, su derivada cerca de cero. Por otro lado, se produce un cambio considerable de la transmitancia en $R2$, generando un pico en su derivada, centrado en $760\,nm$, argumento valido para perovskitas de alta calidad para aplicaciones fotovoltaicas (band gap aproximado de $1.59\,eV$) [24]. Para el estado, donde la degradación ya es considerable, hay un aumento muy marcado en la transmitancia en $R1$, lo que genera un pico diferenciado en su

derivada. Por el contrario, en $R2$ la derivada se aproxima poco a poco a cero, siendo un indicativo de la transformación de $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$ en PbI_2 [25]. En la ***Figura 5.4***, están las flechas que ilustran la dinámica de degradación de las muestras, la flecha ascendente da cuenta del aumento en el área bajo la curva de la derivada en $R1$, correspondiente al aumento de PbI_2, mientras que la flecha descendente indica la disminución del área bajo la curva de la derivada en $R2$, correspondiente a la disminución de $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$ durante todo el proceso de degradación en las 16 semanas de seguimiento.

La relación existente entre las derivadas de transmitancia en ambas regiones es una herramienta para la evaluación de calidad de la muestra de perovskita a lo largo de las 16 semanas.

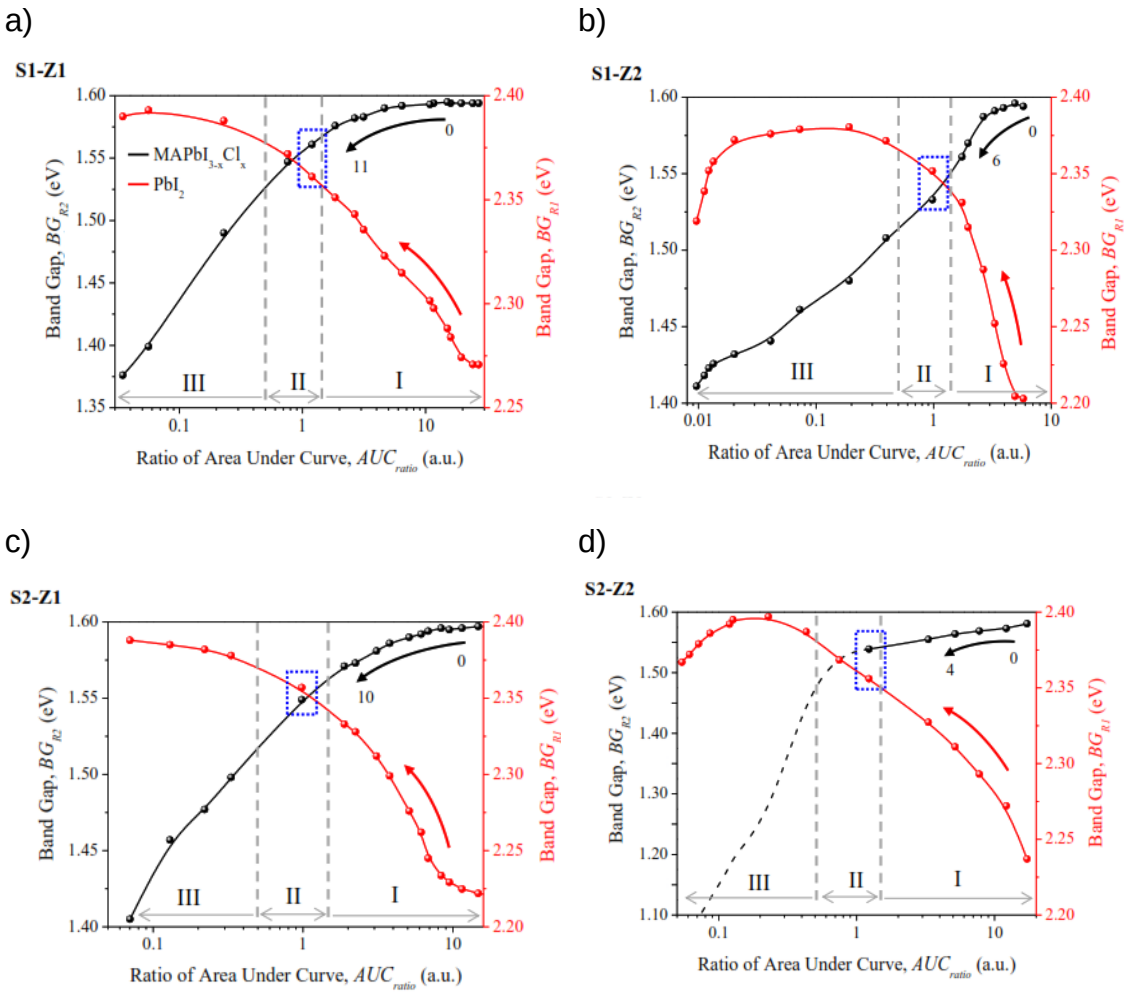


FIGURA 5.5 Gráficas de correlación entre la razón del área bajo la curva y los valores del band gap para las películas de perovskita. Los datos corresponden a los intervalos

espectrales R1 (negro) y R2 (rojo) durante el proceso de degradación en las zonas Z1 y Z2 para (a, b) S1 y (c, d) S2.

En la ***Figura 5.5*** se muestra la razón entre las áreas bajo la curva de la derivada de $R1$ y $R2$ ($AUCratio = AUC2/AUCR1$) en un tiempo de 16 semanas, además, también se muestran los valores respectivos de band gap obtenidos en $R2$ para el $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$ ($BGR2$) y en $R1$ para el PbI_2 ($BGR1$). Ahora, un $AUCratio$ mayor significa un mayor contenido de perovskita en la muestra, esto permite identificar tres estados diferentes de calidad de la película según dichos valores, mostrados en el eje x de las gráficas. Los tres estados son los siguientes:

I. Primer estado ($AUCratio > 1.5$): La cantidad de $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$ es mayor que la de PbI_2. Con valores de band gap cercanos a $1.59\,eV$ ($BGR2 - negro$), por lo tanto, se tiene una película de buena calidad.

II. Segundo estado ($0.5 < AUCratio < 1.5$): Los valores de $AUCratio$ son cercanos a 1.0. En este caso, los contenidos de perovskita y PbI_2 son similares, generando una superposición de firmas espectrales de los dos materiales (rectángulo azul punteado).

III. Tercer estado ($AUCratio < 0.5$): el contenido de PbI_2 es mucho mayor que el de $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$, dando a entender que se esta completando el proceso de degradación. Se observa que la evolución del ban gap son similares para las zonas $Z1$ y $Z2$, sin tener en cuenta el método de depósito. Los valores de $BGR1$ se regulan alrededor de $2.38\,eV$, band gap propio del PbI_2. Luego, en las ultimas 4 semanas, en las zonas $Z2$, los valores comienzan a disminuir, lo que sugiere que sigue una degradación de PbI_2 en las zonas mas delgadas de las películas.

5.4 Uso de imágenes hiperespectrales (HSI) para el seguimiento de la degradación de la perovskita.

Desde la programación en Python, se desarrolló una herramienta para calcular la AUC en las dos regiones $R1$ y $R2$ para cada píxel de la imagen

hiperespectral, buscando cuantificar la reducción del primer estado y la aparición del tercer estado en la superficie de las películas a través del tiempo. Se le dio un color clave para cada uno de los estados, y con la información óptica registrada en cada píxel representa la respuesta espectral promedio del material dentro de dicha área.

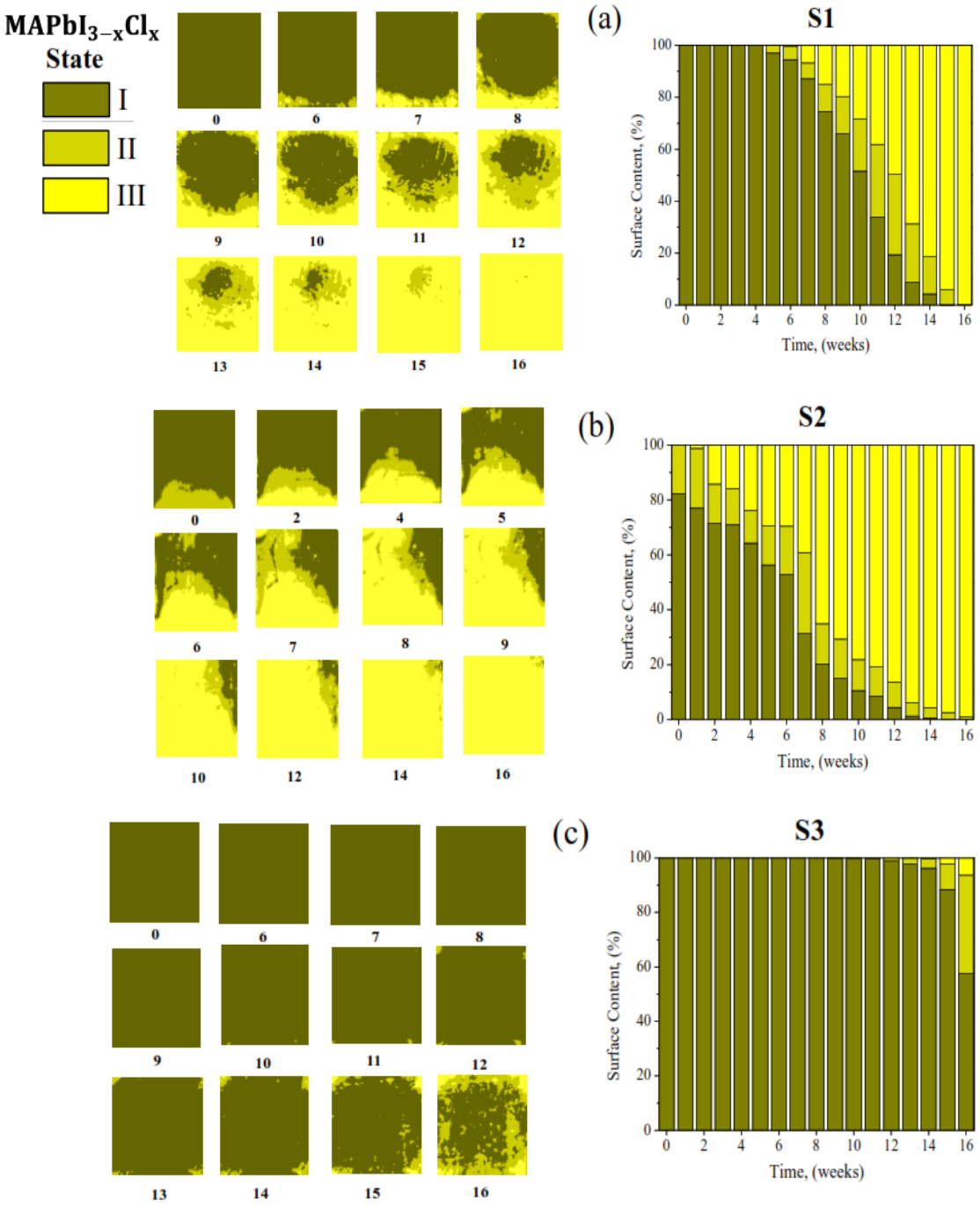


FIGURA 5.6 Imanes en falso-color obtenidas a partir de datos HSI para las películas de perovskita (a) S1, (b) S2 Y (C) S3 durante las 16 semanas de seguimiento. El diagrama de barras corresponde al porcentaje de cada uno de los estados distribuido sobre la superficie de la película.

En la ***Figura 5.6*** se evidencian la imágenes en falso-color que muestran los cambios en el contenido de las muestras $S1$ y $S2$, así como los de una tercera muestra ($S3$) de tamaño y proceso de deposición similares a $S1$, pero que contiene un aditivo contra la humedad, que tiene el fin de mitigar los efectos de la humedad.

En la muestra $S1$, para semana 0, el primer estado (amarillo oscuro) cubre el 100% de la superficie hasta aproximadamente la semana 4, donde disminuye hasta a mitad en la semana 10 y desaparece completamente en la semana 16. Al mismo tiempo, aparece el segundo estado (amarillo medio) y el tercer estado (amarillo claro), dejando ver un proceso de degradación superficial cuasirradial relacionado con su método de depósito.

Para la muestra $S2$, en la semana 0, la superficie contiene cerca del 80% en el primer estado y un 20% en el segundo estado, correspondiendo a la diferencia significativa en el espesor de estas áreas de la película. En la semana 7, el porcentaje de $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$ disminuye al menos un 35%, en concordancia con el patrón de degradación longitudinal alineado con la dirección del método de depósito. Debido a su heterogeneidad espacial de la distribución del espesor, la muestra $S2$, se degrada más rápido que $S1$.

Por último, ya que la muestra $S3$ esta bajo el efecto del aditivo contra la humedad, se observa que la degradación de la perovskita se retrasa considerablemente, conservándose hasta el 95% de la superficie en el primer estado en la semana 12 y cerca del 60% para la semana 16 de análisis. Resultados que demuestran la eficacia de la modificación química para proteger la muestra y la calidad óptica de la perovskita.

Todos los resultados obtenidos indican que el proceso de degradación está ligado con la arquitectura de la película, la distribución superficial del espesor y las condiciones de fabricación.

La diferencia más relevante entre las muestras recalca la capacidad de las HSI para replicar la distribución espacial de diferentes estados de degradación dentro de las películas, mostrando patrones geométricos directamente relacionados con el método de depósito de las muestras.

6. Conclusiones.

El análisis de la estabilidad óptica de las películas de perovskita $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$ mediante imágenes HSI permitió establecer que las propiedades ópticas del las muestras experimentan variaciones significativas durante el proceso de degradación. En general, las variaciones en la transmitancia y en el band gap constituyen indicadores útiles para lograr identificar la evolución de la película desde un estado inicial (semana 0) dominado por el primer estado, donde la mayor parte de la muestra es $MAPbI_{3-X}\,Cl_X$, hasta el tercer estado (semana 16), estado en el cual la degradación es caracterizada por la presencia predominante de PbI_2.

En relación con el espesor de las películas, los resultados evidencian que en las regiones donde hay menos material, se presenta una degradación más rápida que en las zonas mas gruesas, ya que en las zonas delgadas se presentan cambios en sus espectros de transmitancia y en su band gap antes que en las zonas de mayor espesor. Asimismo, las películas fabricas mediante diferentes técnicas de deposición presentaron distribuciones espaciales de espesor y patrones de degradación distintos. Gracias a esto se puede concluir, que el espesor y la homogeneidad de la película son factores relevantes para comprender su estabilidad óptica.

Por otra parte, la comparación entre las muestras $S1$ y $S2$ con la muestra $S3$, la cual, esta tratada con un aditivo contra la humedad, deja en evidencia que la modificación de la muestra contribuye a mejorar la resistencia de la película frente a la humedad, retrasando considerablemente su degradación. Resultado que respalda la importancia de evaluar tratamientos que permitan prolongar la estabilidad de las películas.

El seguimiento temporal de la transmitancia permite identificar cambios progresivos en la respuesta espectral de las películas. De manera complementaria, el desplazamiento del band gap desde valores cercanos a $1.59\ eV$, asociados a la perovskita inicial, hasta valores aproximados a $2.38\ eV$, relacionados con la fase degrada de PbI_2, proporciono un criterio adicional para analizar la transformación del material.

Por último, las imágenes hiperespectrales (HSI) demostraron ser una herramienta muy eficiente para el estudio de la degradación de películas de perovskita a través del tiempo. A diferencia de una medición que representa únicamente una región puntual, esta técnica permite reconocer diferencias ópticas entre distintas zonas de una misma muestra y seguir su evolución durante su exposición a condiciones ambientales. Por lo tanto, su aplicación facilita la detección de regiones susceptibles a la degradación temprana y permite relacionar los cambios espectrales con la distribución del espesor, la homogeneidad y método de deposito de las muestras. En conjunto, estos resultados contribuyen a comprender los factores que afectan la estabilidad óptica de las películas de perovskita y proporcionan una base para futuras investigaciones orientadas a optimizar su fabricación y su posible aplicación en celdas fotovoltaicas.

BIBLIOGRAFIA

[1] Mosiori, C. O., Njoroge, W. K., & Ochoo, L. O. (2017). Optical Analysis of Ag-NPs Containing Methyl Ammonium Lead Tri-Iodide Thin Films. Traektoria Nauki, 3(9), 2007-2015. https://doi.org/10.22178/pos.26-10

[2] Iglesias Porras, S., Neild, A., Gausden, J., Barraclough, M., & Gibson, E. (2025). The role of $MAPbI_3$ hydrate in Triple Mesoscopic Stack Minimodules: The Key to Elongating Outdoor Lifespan. EES Solar, Accepted Manuscripts. https://doi.org/10.1039/D5EL00076A

[3] Wang, Z., Shi, Z., Li, T., Chen, Y., & Huang, W. (2017). Stability of Perovskite Solar Cells: A Prospective on the Substitution of a Cation and X Anion. Angewandte Chemie International Edition, 56(5), 1190-1212. https://doi.org/10.1002/anie.201603694

[4] Zhuang, J., Wang, J., & Yan, F. (2023). A Comprehensive Review on the Chemical Reacctions and Stability of Perovskite Solar Cells. Nano-Micro Letters, 15(1), 15.

[5] Wang, S., Wang, A., Deng, X., Xie, L., Xiao, A., Li, C., Xiang, Y., Li, T., Ding, L., & Hao, F. (2020). Lewis acid/base passivation strategies for perovskite solar cells. Journal of Materials Chemistry A, 8(25), 12201-12225. https://doi.org/10.1039/D0TA03957H

[6] Bryant, D., Aristidou, N., Pont, S., Snachez-Molina, I., Chotchunangatchaval, T., Wheeler, S., Durrant, J. R., & Haque, S.A. (2016). Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells. Energy & Environmental Science, 9(5), 1655-1660. https://doi.org/10.1039/C6EE00409A

[7] Leijtens, T., Eperon, G.E., Noel, N.K., Habisreutinger, S.N., Petrozza, A., & Snaith, H.J. (2015). Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells. Advanced Energy Materials, 5(20), 1500963. https://doi.org/10.1002/aenm.201500963

[8] Lv, Y., Zhang, H., Liu, R., Sun, Y., & Huang, W. (2020). Composite Encapsulation Enabled Superior Comprehensive Stability of Perovskite Solar Cells. ACS Applied Materials and interfaces, 12(24), 27277-27285. https://doi.org/10.1021/acsami.0c06823

[9] Galkowski, K. (2020). Low-temperature optical properties and excitonic transitions of $MAPbI_3$ (Tesis doctoral, École Polytechnique Fédérale de Lausanne). EPFL Infoscience.

[10] An, Q., Vieler, L., Goetz, K.P., Telschow, O., Hofstetter, Y.J., Buschbeck, R., Taylor, A. D., & Vaynzof, Y. (2021). Effect of antisolvent application rate on film formation and photovoltaic performance of methylammonium-free perovskite solar cells. Advanced Energy and Sustainability Research, *2*(8), 2100061. https://doi.org/10.1002/aesr.202100061

[11] Bailey, C. G., Piana, G. M., & Lagoudakis, P. G. (2019). High-energy optical transitions and optical constants of $CH_3NH_3PbI_3$ measured by spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry. The Journal of Physical Chemistry C, 123 (46), 28795-28801.

[12] Dai, X. et al. (2021). Doctor blading for large-area flexible perovskite solar cells. ACS Energy Letters, 6(12), 4275-4283.

[13] Adjokatse, S. (2014). Morphology optimization and photophysical properties of methylammonium lead triiodide ($MAPbI_3$) thin films [Tesis de maestría, University of Groningen]. Repertorio Institucional de la Universidad de Groningen.

[14] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2018). Principles of instrumental análisis (7th ed.). Cengage Learning.

[15] Gao, L., & Smith, R. T. (2015). Optical hyperspectral imaging in microscopy and spectroscopy – A review of data acquisition. Journal of Biophotonics, *8*(6), 441–456.

[16] Behmann, J., Acebron, K., Emin, D., Bennertz, S., Matsubara, S., Thomas, S., Bohnenkamp, D., Kuska, M. T., Jussila, J., Salo, H., Mahlein, A. K., & Rascher, U.

(2018). Specim IQ: Evaluation of a new, miniaturized handheld hyperspectral camera and its application for plant phenotyping and disease detection. Sensors, *18*(2), 441.

[17] C. Sun, Y. Guo, B. Fang, L. Guan, H. Duan, Y. Chen, H. Li, H. Liu, Facile preparation of high-quality perovskites for efficient solar cells via a fast conversion of wet PbI 2 precursor films, RSC Adv. 7 (2017) 22492–22500. https://doi.org/10.1039/C7RA03066E.

[18] T.P. Gujar, T. Unger, A. Schönleber, M. Fried, F. Panzer, S. van Smaalen, A. Köhler, M. Thelakkat, The role of PbI 2 in CH 3 NH 3 PbI 3 perovskite stability, solar cell parameters and device degradation, Physical Chemistry Chemical Physics 20 (2018) 605–614. https://doi.org/10.1039/C7CP04749E

[19] B.P. Kore, M. Jamshidi, J.M. Gardner, The impact of moisture on the stability and degradation of perovskites in solar cells, Mater. Adv. 5 (2024) 2200–2217. https://doi.org/10.1039/D3MA00828B.

[20] C. Strąk, E. Kozikowska, M. Małek, M. Wachowski, Degradation of the Surface of Synthetic Layered Composites Due to Accelerated Ageing, Materials 18 (2025) 3342. https://doi.org/10.3390/ma18143342.

[21] Q. Zhou, D. Jiao, K. Fu, X. Wu, Y. Chen, J. Lu, S. Yang, Two-dimensional device modeling of CH3NH3PbI3 based planar heterojunction perovskite solar cells, Solar Energy 123 (2016) 51–56. https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.11.009.

[22] I.C. Ribeiro, F.D. Picoli, P.I.R. Moraes, A.F. V. Fonseca, L.N. Oliveira, A.F. Nogueira, J.L.F. Da Silva, Impact of Thin Film Thickness on the Structural, Energetic and Optoelectronic Properties of Two-Dimensional FPEA 2 (MA n –1)Pb n I 3 n +1 Perovskites, ACS Appl. Energy Mater. 8 (2025) 3346–3359. https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02800.

[23] T.-C. Hsieh, C.-Y. Shih, Y.-C. Chao, I.-C. Cheng, J.-Z. Chen, Improved efficiency and air stability of two-dimensional p-i-n inverted perovskite solar cells by Cs doping RSC Adv. 11 (2021) 20200–20206. https://doi.org/10.1039/D1RA02574K.

[24] S.-K. Jung, N.-G. Park, J.-W. Lee, Light management in perovskite solar cells,

Mater Today Energy 37 (2023) 101401.https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101401.

[25] Z.M. El-Bahy, N. AlMasoud, A. Irshad, U. Rafiq, T.S. Alomar, A.A. Al-wallan, M.F. Warsi, Sunlight driven degradation of organic effluents using optically active perovskite and CNTs-based nanocomposite, Opt. Mater. (Amst). 162 (2025) 16897. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116897.

[26] Montoya, D. M., Paez-Mila, I. J., Arias-Ramos, C. F., Gómez-Heredia, C. L., Reyes-R, Y.-C., Salcedo-Reyes, J. C., Hu, H. & J. A. Ramírez-Rincón (2027). Homogeneity and degradation pathways in large-area perovskite films by hyperspectral imaging study. *Optical Materials, 181*, 118577.